

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357771

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H01J 1/304  
 H01J 9/02  
 H01J 19/24  
 H01J 21/10  
 H01J 29/04  
 H01J 31/12  
 H01J 63/06

(21)Application number : 2000-175406

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2000

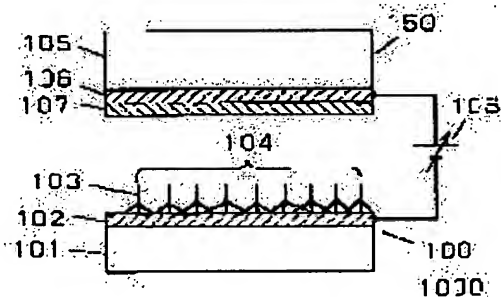
(72)Inventor : AKIYAMA KOJI  
 KUROKAWA HIDEO  
 SHIRATORI TETSUYA  
 KAWASE TORU  
 TAKASE MICHIIKO

(54) ELECTRON EMISSION ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD AND SURFACE LIGHT EMITTING DEVICE AND IMAGE DISPLAY DEVICE AND SOLID VACUUM DEVICE

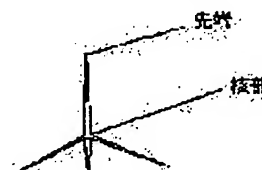
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique wherein an electron emission element which has a low actuating voltage, a large actuating current, a long life and a superior actuating stability is realized, and which can be produced in a large area.

SOLUTION: The first electrode is formed on a support, and a cold cathode is laminated which has needle particles at least as constituents wherein the atomic density of impurities is heterogeneously distributed from the surface toward inside on the first electrode.



(b) ウィスカーク放電



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

DZ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-357771  
(P2001-357771A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	B 5 C 0 3 1
	9/02		5 C 0 3 6
	19/24		5 C 0 3 9
	21/10		
	29/04		
		31/12	C
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-175406 (P2000-175406)

(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000. 6. 12)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 秋山 浩二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 黒川 英雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

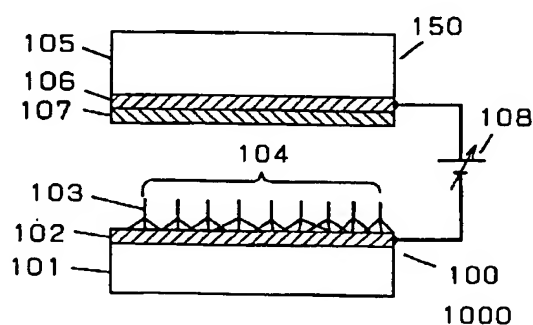
(54) 【発明の名称】 電子放出素子およびその製造方法および面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイス

(57) 【要約】

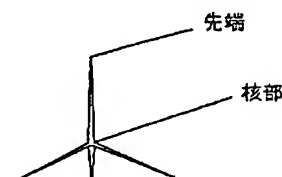
【課題】 低動作電圧で、動作電流が大きく、長寿命で、かつ動作安定性に優れた電子放出素子を実現するとともに、大面積に製造できる手法を提供する。

【解決手段】 支持部材の上に第1の電極を形成し、第1の電極上に表面より内部に向かって前記不純物原子密度が不均一に分布している針状粒子を少なくとも構成要素とする冷陰極部材を積層する。

(a)



(b) ウィスカの拡大図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持部材の上に第1の電極と、前記第1の電極に対向しかつ前記第1の電極に対して正にバイアスされる第2の電極との間に冷陰極部材が少なくとも配置され、少なくとも前記冷陰極部材が不純物原子を有する針状粒子で構成され、前記針状粒子の表面より内部に向かって前記不純物原子密度が不均一に分布していることを特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 針状粒子の中央部に比べて先端部に不純物原子密度の高い領域が含まれることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 針状粒子が、針状結晶領域を有するウィスカーであることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項4】 針状粒子が、酸化化合物、窒化化合物および炭化化合物の何れかであることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項5】 針状粒子が、酸化亜鉛ウィスカーであることを特徴とする請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項6】 不純物原子が、周期表第IV族原子および第V族原子の何れかであることを特徴とする請求項5に記載の電子放出素子。

【請求項7】 針状粒子の表面に、少なくとも、ダイヤモンド粒子、黒鉛粒子、カーボンナノチューブ、炭素繊維のうち何れかが付着していることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項8】 支持部材の上に第1の電極を形成し、前記第1の電極上に針状粒子からなる冷陰極部材を形成し、さらに前記冷陰極部材表面に帯電した不純物原子または不純物原子を含む分子を照射した後、前記第1の電極に対向する第2の電極を配置することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項9】 支持部材の上に第1の電極を形成し、帯電した不純物原子または不純物原子を含む分子を予め照射した針状粒子を用いて前記第1の電極上に冷陰極部材を形成した後、前記第1の電極に対向する第2の電極を配置することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む面発光装置であって、前記電子放出素子の第2の電極上に蛍光体が配置されていることを特徴とする面発光装置。

【請求項11】 請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む画像表示装置であって、前記電子放出素子をマトリクス状に構成し、前記電子放出素子の冷陰極部材より放出される電子数を制御する手段を備え、前記電子放出素子の第2の電極上に蛍光体が配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項12】 請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む固体真空デバイスであって、前記電子放出素子が真空容器内に配設されていることを特徴と

する固体真空デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子およびそれを用いた面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスに関し、より具体的には、ウィスカーのような針状粒子を冷陰極部材に使用した電子放出素子およびそれを用いた面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスに関する。更に、本発明は、上記の電子放出素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界放出型陰極（冷陰極）としては、微小な3角錐状のエミッタチップを多数配置したスピント（Spindt）型と呼ばれるものが一般的である（米国特許3665241号公報参照）。このスピント型エミッタは、製造プロセス的に多数のエミッタチップを精度良く構成することが難しく、大面積の面発光装置や画像表示装置に应用する場合に大面積化が困難という問題があった。また、スピント型エミッタは電界がチップ先端に集中するため、電子放出により発生したイオンが先端に衝突し損傷を与える。その結果、電子放出が不安定になったり、エミッタの寿命が短いという本質的課題があった。

【0003】このようなスピント型エミッタの問題を解決するためのエミッタとして、テトラポット形状のウィスカーを用いた電界放出型陰極が提案されている（特開平4-87233号公報参照）。なお、この電界放出型陰極においては、ウィスカー表面の仕事関数を小さくする目的で、Niなどの金属を表面にコートすることが好ましいとされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の特開平4-87233号公報のようにウィスカー表面からの電子放出効率を高めるために仕事関数の小さい金属を形成した場合、電子放出の際ウィスカーの先端が先鋭であるためにその部分での電流密度が極度に大きくなり温度が上昇するため、ウィスカーと金属膜との熱膨張係数差により金属膜が剥離する問題があった。このため、放出電子量の変動したり、素子寿命が短いなどの不具合を生じていた。

【0005】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、長寿命で電子が安定に、高効率で放出できる低コストの電子放出素子およびその製造方法および面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達するため、請求項1の発明の電子放出素子は、支持部材の上に第1の電極と、前記第1の電極に対向しかつ第1の電極に対して正にバイアスされる第2の電極との間に冷陰極部材

が少なくとも配置され、少なくとも冷陰極部材が不純物原子を有する針状粒子で構成され、針状粒子の表面より内部に向かって不純物原子密度が不均一に分布していることを特徴とするものであり、不純物原子を針状粒子の表面付近に存在させることにより、高効率で電子放出できるとともに、針状粒子の先端部で温度上昇しても金属膜のように剥離することなく、安定で長寿命の電子放出が可能となる。また、支持部材にはガラス基板を使用でき、半導体基板を使用する従来のスピント型に比べて低コストにできる。

【0007】請求項2の発明の電子放出素子は、針状粒子の中央部に比べて先端部に不純物原子密度の高い領域が含まれることを特徴とする。

【0008】請求項3の発明の電子放出素子は、針状粒子が、針状結晶領域を有するウィスカーであることを特徴とする。

【0009】請求項4の発明の電子放出素子は、針状粒子が、酸化化合物、窒化合物および炭化合物の何れかであることを特徴とする。

【0010】請求項5の発明の電子放出素子は、針状粒子が、酸化亜鉛ウィスカーであることを特徴とする。

【0011】請求項6の発明の電子放出素子は、不純物原子が、周期表第IV族原子および第V族原子の何れかであることを特徴とする。

【0012】請求項7の発明の電子放出素子は、針状粒子の表面に、少なくとも、ダイヤモンド粒子、黒鉛粒子、カーボンナノチューブ、炭素繊維のうち何れかが付着していることを特徴とする。

【0013】請求項8の発明は、請求項1に記載の電子放出素子の製造方法であって、支持部材の上に第1の電極を形成し、前記第1の電極上に針状粒子からなる冷陰極部材を形成し、さらに冷陰極部材表面に帯電した不純物原子または不純物原子を含む分子を照射した後、第1の電極に対向する第2の電極を配置することを特徴とし、従来のスピント型エミッタのような複雑な製造プロセスを必要とせず、簡単な製造プロセスによって高効率、かつ長寿命で安定な電子放出が可能となる電子放出素子を低コストで提供できる。

【0014】請求項9の発明は、請求項1に記載の電子放出素子の製造方法であって、支持部材の上に第1の電極を形成し、帯電した不純物原子または不純物原子を含む分子を予め照射した針状粒子を用いて前記第1の電極上に冷陰極部材を形成した後、前記第1の電極に対向する第2の電極を配置することを特徴とし、従来のスピント型エミッタのような複雑な製造プロセスを必要とせず、簡単な製造プロセスによって高効率、かつ長寿命で安定な電子放出が可能となる電子放出素子を低コストで提供できる。

【0015】請求項10の発明は、請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む面発光装置であっ

て、前記電子放出素子の第2の電極上に蛍光体が配置されていることを特徴とするものであり、従来の蛍光灯のように環境に有害な水銀を使わずに、構造が簡単で薄型の面発光装置を実現できる。

【0016】請求項11の発明は、請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む画像表示装置であって、前記電子放出素子をマトリックス状に構成し、前記電子放出素子の冷陰極部材より放出される電子数を制御する手段を備え、前記電子放出素子の第2の電極上に蛍光体が配置されていることを特徴とするものであり、低消費電力で薄型の画像表示装置を実現できる。

【0017】請求項12の発明は、請求項1～請求項7の何れかに記載の電子放出素子を含む固体真空デバイスであって、前記電子放出素子が真空容器内に配設されていることを特徴とするものであり、従来の熱陰極を用いた真空管のように加熱手段を設ける必要がなく、小型化が可能になると共に長寿命の固体真空デバイスを実現できる。

【0018】本発明者は、鋭意研究の結果、従来の技術で説明した特開平4-87233号公報に記載の構造では、ウィスカーに何の処理もしなければ電子放出効率が悪く実用的には不向きであること、ウィスカー表面にNiをコートすれば電子放出効率は改善するが、素子動作中にNi膜の剥離を生じ、電子放出が不安定になったり、素子寿命が短くなるなどの知見を得た。そこで、本発明者は、上記知見に基づいて本発明を行った。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の実施形態の説明では、面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイスへの適用を例にとりて本発明を説明するが、本発明の適用はそれに限られるものではなく、陰極線管、電子銃、電子ビーム蒸着機、電子顕微鏡など、電子源（電子エミッタ）を必要とする様々なアプリケーションに適用可能である。

【0020】（実施の形態1）図1（a）は、本発明の第1の実施形態に係わる電子放出素子100、およびそれを用いた電界放出型面発光装置1000の概略構成図である。以下に、図1（a）を参照しながら、電子放出素子100や電界放出型面発光装置1000の構成や製造方法を説明する。

【0021】まず、支持部材としてガラス基板101上に、第1の導電性電極102としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01μm～約100μm、典型的には約0.05μm～約1μmに形成する。

【0022】次に、エタノールやイソプロピルアルコールやアセトンやトルエンや酢酸ブチルや酢酸イソアミルなどの揮発性有機溶剤中に針状粒子103としてテトラ

10

20

30

40

50

ポット形状の酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) ウィスカー (ウィスカー1本の足の長さ:  $1 \sim 200 \mu m$ 、核部の足の太さ:  $0.01 \sim 10 \mu m$ 。典型的には1本の足の長さ:  $5 \sim 50 \mu m$ 、核部の足の太さ:  $0.05 \sim 5 \mu m$ 。図1

(b)にウィスカーの拡大図を示す。)を分散した液を第1の導電性電極102上に滴下し、スピンコーターにて高速回転させて余分な液を除去し、第1の導電性電極102上に針状粒子103をばらまく。その後、ガラス基板101を市販のプラズマドーピング装置内に配置し、装置内に $N_2$ ガスを導入して窒素プラズマを発生させる。この時、第1の電極に負のバイアス ( $-5V \sim -1000V$ )を印加すると、プラズマ中の $N^+$ イオンがこのバイアス分加速されて針状粒子103内に注入される。窒素イオンは $ZnO$ ウィスカーの表面近傍に注入され、その深さは $0.1nm \sim 100nm$  (ナノ・メートル)である。このようにして窒素イオンを注入した $ZnO$ ウィスカーによる冷陰極部材104が形成され、電子放出素子100が構成される。ここで、2次イオン質量分析 (SIMS) によって $ZnO$ ウィスカーに注入した窒素原子量を定量したところ、ウィスカーの足において深さ方向での窒素原子の分布の様子は、図2(a)に示すような形であった。

【0023】この電子放出素子100を陰極とし、それに対向するように、ガラス基板105上に第2の導電性電極106としてITO、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ などからなる透明電極、および蛍光体膜107を積層した陽極基板150を配置する。これによって電界放出型面発光装置1000を構成する。但し、陰極100と陽極150との距離は $0.5mm \sim 2mm$ とした。

【0024】上記のような電子放出素子 (陰極) 100と陽極基板 (陽極) 150との間を真空状態にし、さらに直流電源108を使ってバイアス電圧を陰極100と陽極150との間に印加する。その結果、直流電源108の電圧が約 $500V \sim 2kV$ のバイアス条件下で、冷陰極部材104の表面から真空中に電子が放出され、この放出された電子が、直流電源108による電界によって加速されて蛍光体膜107と衝突し、蛍光体膜107が発光するのを観測することができた。また、陰極100と陽極間150との間に流れる電子放出電流も $20 \sim 100 \mu A$ と大きく、時間変動も5%以下と小さく安定していることが確認できた。また、連続で発光させた時の素子寿命は、蛍光体膜107の輝度20%減少で5000時間以上であった。

【0025】比較のために、上記の電子放出素子100において針状粒子103に窒素イオンを注入せず、他の構成要素は素子100と全く同様にして比較用電子放出素子(1)を作製した。そして、素子(1)に付いて上記と同様に電子放出特性を調べたところ、直流電源108の電圧を約 $3kV \sim 7kV$ して初めて電子放出を確認でき、電子放出素子100に比べて動作電圧が大きくな

ることが判明した。また、この時の動作電流は $5 \sim 10 \mu A$ で小さく、電子放出効率も低いことが判明した。さらに、素子寿命も100時間以下であった。

【0026】図2(a)において、プラズマドーピング時にドーピング量を制御し、窒素原子密度のピーク値を $10^{14} \sim 10^{19}$ 個/ $cm^3$ 変化させた電子放出素子100を作製したが、上記と同様な効果を得た。

【0027】プラズマドーピング時に第1の導電性電極102に印加する電圧を制御して、図2(b)~(f)に示すような窒素原子密度分布を示す電子放出素子100を作製したが、何れの場合も上記と同様な結果を得た。この時、窒素原子密度分布のピーク値は $10^{16} \sim 10^{18}$ 個/ $cm^3$ の範囲であった。

【0028】プラズマドーピング時に窒素ガスの代わりに、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_3$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 、 $NO_3$ 、 $H_2NNH_2$ 、 $HN_3$ 、 $NH_4N_3$ 、 $NH_3$ 、 $NF_3$ など他の窒素原子を含むガスを使用しても同様な効果を得た。また、 $PH_3$ 、 $P_2H_4$ 、 $PH_4I$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 、 $PBr_3$ 、 $PBr_5$ 、 $PI_3$ 、 $AsH_3$ 、 $AsF_3$ 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 $AsF_5$ 、 $SbH_3$ 、 $SbF_3$ 、 $SbF_5$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ などのガスを使って、 $N$ イオンの代わりに磷(P)イオン、砒素(As)イオン、またはアンチモン(Sb)イオンを注入しても上記と同様な効果を得た。さらに、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_6H_6$ 、 $CH_3F$ 、 $CH_3Cl$ 、 $CH_3Br$ 、 $CH_3I$ 、 $C_2H_5Cl$ 、 $C_2H_5Br$ 、 $C_2H_5I$ 、 $C_3H_5F$ 、 $C_3H_5Cl$ 、 $C_3H_5Br$ 、 $CClF_3$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_6H_5F$  ( $m=1 \sim 6$ )、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiF_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiHF_3$ 、 $SiH_2F_2$ 、 $SiH_3F$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_3Cl$ 、 $GeH_4$ 、 $Ge_2H_6$ 、 $Ge_3H_8$ 、 $GeF_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $GeF_2$ 、 $GeCl_2$ 、 $GeHF_3$ 、 $GeH_2F_2$ 、 $GeH_3F$ 、 $GeHCl_3$ 、 $GeH_2Cl_2$ 、 $GeH_3Cl$ 、 $Sn(CH_3)_4$ などのガスを使って $N$ イオンの代わりに炭素(C)イオン、珪素(Si)イオン、ゲルマニウム(Ge)イオンまたは錫(Sn)イオンを注入しても上記と同様な効果を得た。

【0029】このように、 $ZnO$ ウィスカーに上記のような不純物イオン、例えば窒素イオンを注入することにより、冷陰極部材の104の電子放出効率が高くなった理由としては、以下のように考えている。 $ZnO$ ウィスカー中に注入された窒素イオンは、 $ZnO$ 結晶格子の格子位置よりも格子間に存在し、ドナーとして働く。そのため元々、自然に存在する酸素空孔によって弱い $n$ 型を示す半導体である $ZnO$ ウィスカーの表面およびその近傍領域が、窒素イオンの存在によってより強い $n$ 型を示す。この様子を図3にエネルギーバンド図を用いて模式的に示す。表面が強い $n$ 型になったことにより表面近傍に内部電界が生じ、電子がウィスカー表面に集められる。

その結果、電子がより放出され易くなったものと考えられる。

【0030】電子放出が行われ易いのはウィスカー核部よりも先端部であるため、上記効果をより顕著にするためには、核部に比べて先端部分での不純物原子密度を高くすることが好ましい。また、ウィスカーへの不純物原子の注入は、市販のイオン注入装置を用いても、ウィスカーを加熱して不純物の熱拡散を使用してもよい。

【0031】（実施の形態2）図4（a）は、本発明の第2の実施形態に係わる電子放出素子400、およびそれを備えた電界放出型面発光装置4000の概略構成図である。以下に、図4（a）を参照しながら、電子放出素子400や電界放出型面発光装置4000の構成や製造方法を説明する。

【0032】まず、支持部材としてガラス基板401上に、第1の導電性電極402としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01 $\mu$ m～約100 $\mu$ m、典型的には約0.05 $\mu$ m～約1 $\mu$ mに形成する。

【0033】次に、エタノールやイソプロピルアルコールやアセトンやトルエンや酢酸ブチルや酢酸イソアミルなどの揮発性有機溶剤中に針状粒子403としてテトラポット形状の酸化亜鉛（ZnO）ウィスカー（ウィスカー1本の足の長さ：1～200 $\mu$ m、核部の足の太さ：0.01～10 $\mu$ m、典型的には1本の足の長さ：5～50 $\mu$ m、核部の足の太さ：0.05～5 $\mu$ m）を分散した液をガラス基板401上に滴下し、スピンドーターにて高速回転させて余分な液を除去し、第1の導電性電極402上に針状粒子403をばらまく。ここで使用したウィスカーは、予めプラズマドーピング装置内を使って実施の形態1と同様にしてNイオンを注入したものである。但し、注入時には、まんべんなくZnOウィスカー表面にNイオンが注入されるようにウィスカー粉末を攪拌しながら行った。

【0034】次に上記揮発性有機溶剤または界面活性剤を混合した水中にカーボンナノチューブ（直径：0.5nm～100nm、長さ2～10 $\mu$ m）粉末を分散した液をZnOウィスカー403に滴下乾燥し、ZnOウィスカー403表面にカーボンナノチューブコーティング層410（厚み：1nm～10 $\mu$ m）を形成した（図4（b）に拡大図を示す）。このようにして窒素イオンを注入したZnOウィスカーによる冷陰極部材404が形成され、電子放出素子400が構成される。

【0035】この電子放出素子400を陰極とし、それに対向するように、ガラス基板405上に第2の導電性電極406としてITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどからなる透明電極、および蛍光体膜407を積層した陽極基板450を配置する。これによって電界放出型面発光装置

4000を構成する。但し、陰極400と陽極450との距離は0.5mm～2mmとした。

【0036】上記のような電子放出素子（陰極）400と陽極基板（陽極）450との間を真空状態にし、さらに直流電源408を使ってバイアス電圧を陰極400と陽極450との間に印加する。その結果、直流電源408の電圧が約200V～1kVのバイアス条件下で、冷陰極部材404の表面から真空中に電子が放出され、この放出された電子が、直流電源408による電界によって加速されて蛍光体膜407と衝突し、蛍光体膜407が発光するのを観測することができた。また、陰極400と陽極間450との間に流れる電子放出電流も50～250 $\mu$ Aと大きく、時間変動も2%以下と小さく安定していることが確認できた。また、連続で発光させた時の素子寿命は、蛍光体膜407の輝度20%減少で5000時間以上であった。

【0037】陽極450と陰極400間の真空度を1 $\times 10^{-5}$ ～1 $\times 10^{-2}$ Paの範囲で変化させたが、電子放出電流は安定でほとんど変化がなかった。比較のために実施の形態1で作製した電界放出型面発光装置1000についても真空度を変化させて同様に調べたところ、1 $\times 10^{-5}$ Paの時に比べて真空度の悪い1 $\times 10^{-2}$ Paでは電子放出電流はおおよそ8割減少してしまった。これは、真空度が悪くなった時に雰囲気中に存在する酸素分子や水分子がウィスカー表面に吸着反応して、表面の仕事関数が大きくなったためと考えられる。一方、カーボンナノチューブ層410をコートした場合は、カーボンナノチューブ層410が保護層として働くため、ガス分子の吸着反応があってもウィスカーの仕事関数の低下はなく、真空度が悪くとも安定した電子放出特性が得られたものと思われる。

【0038】上記のカーボンナノチューブの代わりに炭素繊維やグラファイト粒、あるいはダイヤモンド粒を使用しても上記と同様の結果が得られた。

【0039】（実施の形態3）本発明の第3の実施形態では、第2の実施形態で作製した電子放出素子400において、カーボンナノチューブの代わりに、炭素、Siまたはホウ素の窒化物または酸化物からなるナノチューブや金属硫化物からなるナノチューブで構成した電子放出素子を構成した。その他の各構成要素は第2の実施形態で説明したものと同様であり、それらの説明はここでは省略する。

【0040】第2の実施形態と同様に、本実施形態の電子放出特性を調べたところ、第2の実施形態における素子400とはほぼ同じ結果を得た。

【0041】（実施の形態4）図5（a）は、本発明の第4の実施形態に係わる電子放出素子500、およびそれを備えた電界放出型面発光装置5000の概略構成図である。以下に、図5（a）を参照しながら、電子放出素子500や電界放出型面発光装置5000の構成や製

10

20

30

40

50



造方法を説明する。

【0042】まず、支持部材としてガラス基板501上に、第1の導電性電極502としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01 $\mu$ m～約100 $\mu$ m、典型的には約0.05 $\mu$ m～約1 $\mu$ mに形成する。

【0043】次に、スパッタ法により下地層503としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiまたはZnOの単結晶膜あるいは多結晶膜を0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ m厚で積層した後、基板温度を200～800℃としてZn蒸気あるいは有機Zn化合物ガスと酸素あるいは水蒸気を原料ガスとする気相成長法により、針状粒子504として下地層503上に直径：0.1～10 $\mu$ m、長さ：1～100 $\mu$ mのZnOウィスカーを成長させる（図5（b）に拡大図を示す）。この下地層503は、ウィスカーの成長を促進するための種の働きをするものである。続いて、実施の形態1と同様にして、プラズマドーピング装置を用いてこのウィスカーにNイオンを注入した。このようにして窒素イオンを注入したZnOウィスカーによる冷陰極部材505が形成され、電子放出素子500が構成される。

【0044】この電子放出素子500を陰極とし、それに対向するようにガラス基板506上に第2の導電性電極507としてITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどからなる透明電極、および蛍光体膜508を積層した陽極基板550を配置する。これによって電界放出型面発光装置5000を構成する。但し、陰極500と陽極550との距離は0.5mm～2mmとした。

【0045】上記のような電子放出素子（陰極）500と陽極基板（陽極）550との間を真空状態にし、さらに直流電源509を使ってバイアス電圧を陰極500と陽極550との間に印加する。その結果、直流電源509の電圧が約400V～1.5kVのバイアス条件下で、冷陰極部材505の表面から真空中に電子が放出され、この放出された電子が、直流電源509による電界によって加速されて蛍光体膜508と衝突し、蛍光体膜508が発光するのを観測することができた。また、陰極500と陽極間550との間に流れる電子放出電流も50～250 $\mu$ Aと大きく、時間変動も3%以下と小さく安定していることが確認できた。また、連続で発光させた時の素子寿命は、蛍光体膜508の輝度20%減少で5000時間以上であった。

【0046】上記のZnOウィスカー504の代わりにダイヤモンドウィスカー、SiCウィスカー、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ウィスカー、AlNウィスカー、BNウィスカー、TiCウィスカーを使用しても上記と同様の結果が得られた。

【0047】（実施の形態5）図6（a）は、本発明の第4の実施形態に係わる電子放出素子600、およびそ

れを用いた固体真空デバイス6000の概略構成図である。以下に、図6（a）を参照しながら、電子放出素子600や固体真空デバイス6000の構成や製造方法を説明する。

【0048】まず、支持部材としてガラス基板601上に、第1の導電性電極602としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01 $\mu$ m～約100 $\mu$ m、典型的には約0.05 $\mu$ m～約1 $\mu$ mに形成する。続いて、第1の導電性電極602上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等からなるセラミックスやSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの誘電体スペーサ603（厚さ：20 $\mu$ m～200 $\mu$ m）をスパッタ法または化学気相成長（CVD）法により形成し、続いて第1の導電性電極602と同様にしてグリッド電極604となる導電性電極（厚さ：0.1 $\mu$ m～200 $\mu$ m）を順次積層した後、フォトリソグラフ法またはリフトオフ法を用いてこれらの一部を除去して開口部605を形成し、この開口部605の誘電体スペーサ603を除去した。この時の陰極側の基板600を陽極側650より見た様子を図6（b）に示す。開口部の大きさはおよそ100 $\mu$ m×200 $\mu$ mである。

【0049】次に、エタノールやイソプロピルアルコールやアセトンやトルエンや酢酸ブチルや酢酸イソアミルなどの揮発性有機溶剤中に針状粒子606としてテトラボット形状の酸化亜鉛（ZnO）ウィスカー（ウィスカー1本の足の長さ：1～200 $\mu$ m、核部の足の太さ：0.01～10 $\mu$ m。典型的には1本の足の長さ：5～50 $\mu$ m、核部の足の太さ：0.05～5 $\mu$ m。）を分散した液を開口部605に滴下、乾燥した。続いて、実施の形態1と同様にNイオンをZnOウィスカーに注入し、冷陰極部材606を形成し、電子放出素子600が構成される。

【0050】この電子放出素子600を陰極とし、それに対向するようにガラス基板607上に第2の導電性電極608としてITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどからなる透明電極を形成した陽極基板650を配置する。これによって固体真空デバイス6000を構成する。但し、陰極600と陽極650との間は封止材609によって真空封止されており、陰極600と陽極650との距離は0.5mm～2mmとした。本実施の形態では、ガラス基板601、607と封止材609とで真空容器を構成している。

【0051】上記のような固体真空デバイス6000において、直流電源610を使ってバイアス電圧を陰極600と陽極650との間に7～10kVの電圧を印加し、第1の導電性電極602とグリッド電極604との間に直流電源611を変化することで、陰極600と陽極650との間で流れる電流を制御できることが確認さ

れた。

【0052】なお、本実施の形態では、三極管タイプの固体真空デバイスについて説明したが、二極管または4極管以上の多極管タイプの固定真空デバイスも当然のことながら形成できる(二極管では、グリッド電極604および誘電体スペーサ603が無い状態であり、多極管の場合は極数に応じてグリッド電極604および誘電体スペーサ603を積層した構造となる)。

【0053】(実施の形態6)図7は、本発明の第6の実施形態に係わる電子放出素子アレイ700、およびそれを使用した電界放出型画像表示装置7000の概略構成図である。

【0054】本実施形態の電子放出素子700の製造にあたっては、先ず支持部材としてのガラス基板701上に第1の導電性電極702を形成する。但し、第1の導電性電極702は真空蒸着あるいはスパッタにより形成する際に、適切なパターンのマスクを使用するかフォトリソグラフ技術によって2000本の互いに電氣的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。次に、第5の実施形態と同様にして第1の導電性電極702上に開口部703を設けた $Al_2O_3$ 等からなるセラミックスや $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ などの誘電体スペーサ704(厚さ:  $20\mu m \sim 200\mu m$ )およびグリッド電極705を構成した。但し、グリッド電極705は、真空蒸着またはスパッタにて形成する際、第1の導電性電極702とは直交する方向に所定のパターンのマスクを使用するかフォトリソグラフ技術によって1100本の電氣的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。また、開口部703は、第1の導電性電極702とグリッド電極705が交差する部分に1つずつ形成し、結果的に2次元アレイ状に1100x2000個配列した。開口部703の1つの大きさはおおよそ $100\mu m \times 200\mu m$ である。この時の陽極側750より見た陰極700の開口部703の様子を図8(a)に示す。

【0055】次に、酢酸3メチルブチル(化学式: $CH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ )中に重量比1%のニトロセルロースを混合した液にZnOウィスカーを分散した懸濁液を調整し、インクジェット(懸濁液を加圧して細い開口を持ったノズルより液滴を飛ばす方式)のノズルを使って各開口部703に混合液を吐出した。その後、 $30 \sim 90^\circ C$ に加熱して溶媒の酢酸3メチルブチルを蒸発させて、第1の導電性電極702上に針状粒子706としてZnOウィスカーを配置した。その後、実施の形態1と同様にしてZnOウィスカーにNイオンを注入して冷陰極部材707を開口部703全数に構成し、電子放出素子アレイ700を形成した。

【0056】この電子放出素子700を陰極とし、それに対向するようにガラス基板708上に第2の導電性電極709としてITO、 $SnO_2$ 、ZnOなどからなる透明電極、および蛍光体層710を形成した陽極基板7

50を配置する。これによって電界放出型画像表示装置7000を構成する。但し、陰極700と陽極750との距離は $0.5mm \sim 2mm$ とした。

【0057】陰極700と陽極750間を真空状態とし、第1の導電性電極702と第2の導電性電極709との間に直流電源711によって、 $5 \sim 10kV$ の電圧を印加し、第1の導電性電極702とグリッド電極705間に直流電源712を接続した。直流電源712の電圧を増減することにより、蛍光体薄膜710の発光の明るさが変化することを確認した。これより冷陰極部材706から放出する電子の数をグリッド電極705によって制御できることを確認した。次に、各第1の導電性電極702と各グリッド電極705に順に電圧を印加して行き、 $33ms$ の間に全冷陰極部材707にそれぞれ所定の電圧が一通り印加されるようにすると、蛍光体層710からの発光はモノクロ画像を表示した。

【0058】なお、本実施の形態ではモノクロ画像を表示したが、蛍光体層710として1つ1つの冷陰極部材707に対応してR(赤)、G(緑)、B(青)を発色する蛍光体を配置させたものを使用すればカラー画像を表示できる。また、蛍光体の発光輝度をより高めるために、蛍光体層710の発光をガラス基板708側に厚める反射層(例えば、 $0.05\mu m \sim 1\mu m$ の厚みでAl層)を蛍光体層710の上に積層してもよい。また、この反射層は蛍光体層710の帯電防止としての機能も有する。

【0059】電界放出型ディスプレイ装置7000において、冷陰極部材707を第3の実施形態と同じものに置き換えた場合、第4の実施形態と同じものに置き換えた場合についても上記と同様に調べたところ、画像表示できることを確認した。

【0060】以上の実施の形態1~6に於て、陽極-陰極間への電圧印加手段として直流電源を使用した。交流電源でも、直流電圧を重ねた交流電圧、あるいは交流電源に半波整流回路や全波整流回路を設けたものでも良い。

【0061】また、上記の実施の形態1~6に於て、ガラス基板101、105、401、405、501、506、601、607、701、708は、例えば耐熱性ガラス(バイレックス(登録商標)ガラス、コーニング#7740、#7059など)や石英基板、あるいは各種セラミックス材料(アルミナなど)、各種ガラスセラミックス(グリーンシート)からなる基板を使用することができる。

【0062】実施の形態5、6における誘電体スペーサ603、704には、 $Al_2O_3$ 等からなるセラミックスや $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ などの他にガラスやガラスセラミックスなども使用できる。また、実施の形態1~6の電界放出素子においても陰極-陽極間の距離を保つために上記の材料から構成されるような誘電体スペーサを使用



してもよい。

【0063】以上から分かるように、本発明の電子放出素子およびそれを用いた面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイスは長寿命で、電子を安定に、かつ高効率に放出できる優れている。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、不純物原子を不均一に分布させた針状粒子の集合体からなる冷陰極部材を、大面積に形成でき、低動作電圧で、動作電流が大きく、長寿命かつ安定性に優れた電子放出素子を提供できる。この電子放出素子は、製造容易であり低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のある実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される電界放出型面発光装置の構成を模式的に示す図

【図2】本発明のある実施形態において使用した針状粒子中の不純物密度の分布の様子を示す図

【図3】本発明の他の実施形態における電子放出素子の電子放出効率向上の機構を示すバンドモデル図

【図4】本発明の他の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される電界放出型面発光装置の

構成を模式的に示す図

【図5】本発明の他の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される電界放出型面発光装置の構成を模式的に示す図

【図6】本発明の他の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される固体真空デバイスの構成を模式的に示す図

【図7】本発明の他の実施形態における電子放出素子アレイ、およびそれを用いて構成される電界放出型画像表示装置の構成を模式的に示す図

【符号の説明】

101, 105 支持部材

102 第1の導電性電極

103 針状粒子

104 冷陰極部材

106 第2の導電性電極

107 蛍光体薄膜(層)

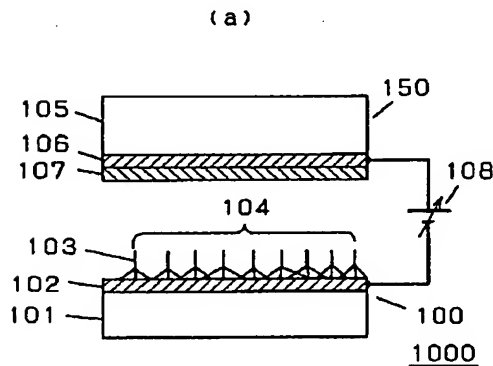
108 直流電源

100 陰極

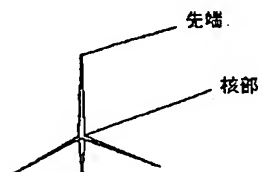
150 陽極

1000 電界放出型面発光装置

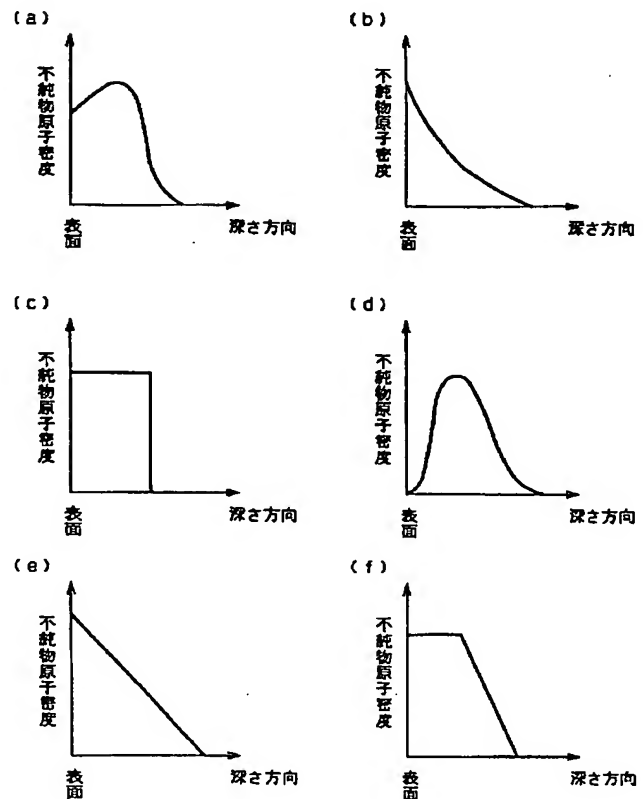
【図1】



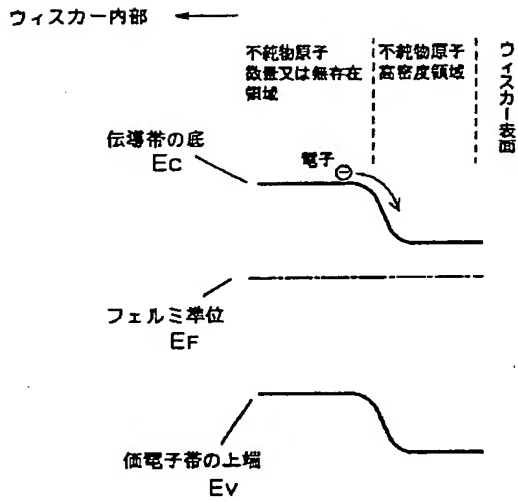
(b) ウィスカの拡大図



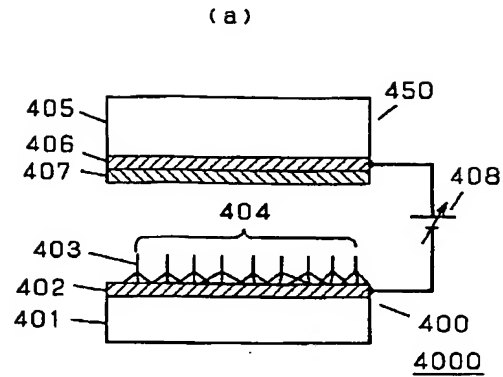
【図2】



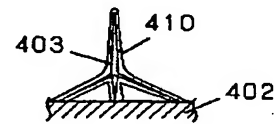
【図3】



【図4】

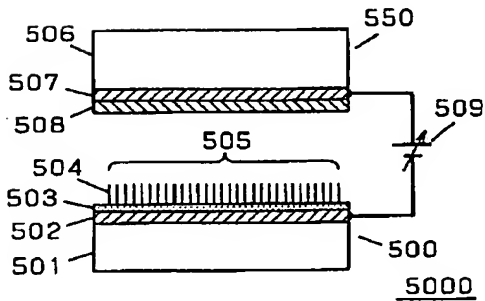


(b) ウィスカーの拡大図

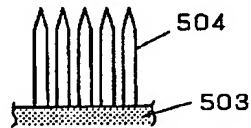


【図5】

(a)

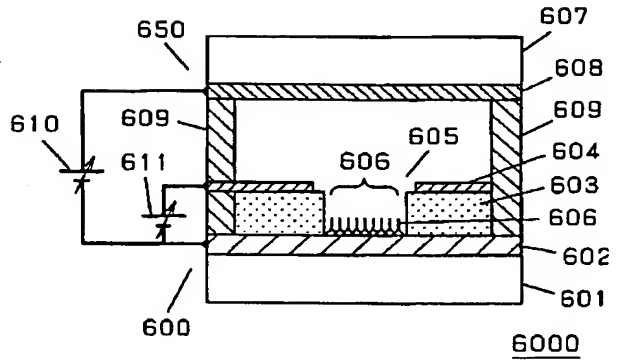


(b) ウィスカーの拡大図



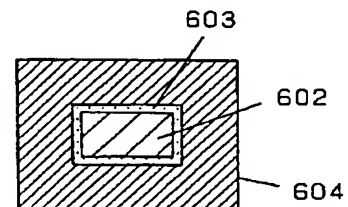
【図6】

(a)

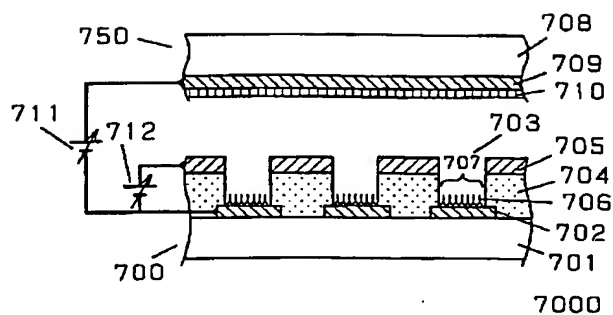


(b)

(陽極650側から陰極600を見た図)

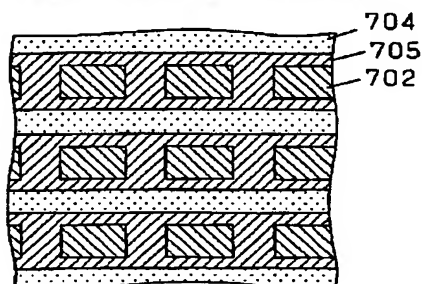


(a)



(b)

(陽極750例から陰極700を見た図)



(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H O 1 J 31/12  
63/06

識別記号

FI

H 0 1 J 63/06  
1/30

テーマコード' (参考)

F

(72) 發明者 白鳥 哲也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 高瀬 道彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 川瀬 透

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5C031 DD17 DD19

5C036 EE01 EG12 EH08 EH11  
5C039 MM02 MM09